






Tetrafluoroethylene copolymer and use thereof**Publication number:** CN1261379**Publication date:** 2000-07-26**Inventor:** TAKAHIRO KITAHARA (JP); KOZO ASANO (JP);
KAZUO ISHIWARI (JP)**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP)**Classification:****- International:** **B32B27/08; C08F214/26; H01L31/048; B32B27/08;
C08F214/00; H01L31/048; (IPC1-7): C08F214/26;
B32B27/30; H01L31/04; H01M14/00****- European:** B32B27/08; C08F214/26F; H01L31/048**Application number:** CN19988006478 19980414**Priority number(s):** JP19970165679 19970623; JP19970353521 19971222**Also published as:** EP0992518 (A1)
 WO9858973 (A1)
 US6372870 (B1)
 EP0992518 (B1)
 DE69826007T (T2)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for CN1261379

Abstract of corresponding document: **EP0992518**

A tetrafluoroethylene copolymer comprising 30 to 81 mole % of tetrafluoroethylene and a 70 to 19 mole % of at least one other monomer, and having terminal carbonate groups at polymer chain ends, which has a melt flow rate of 0.1 to 100 g/10 min. at 200 DEG C under a load of 5 kg, and a melting point of 90 to 200 DEG C. This copolymer can be firmly adhered directly to other materials such as general-purpose resins while maintaining the good properties of fluororesins such as chemical resistance, weather resistance, solvent resistance, non-tackiness, electrical insulation, stain-proofing properties, and flame retardance, molded at a lower temperature than conventional fluororesins, and heat bonded or co-extruded with general-purpose resins having low heat resistance.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

C08F214/26
B32B 27/30 HD1M 14/00
HD1L 31/04

[21] 申请号 98806478.2

[43]公开日 2000年7月26日

[11]公开号 CN 1261379A

[22]申请日 1998.4.14 [21]申请号 98806478.2

[30]优先权

[32]1997.6.23 [33]JP [31]165679/1997

[32]1997.12.22 [33]JP [31]353521/1997

[86]国际申请 PCT/JP98/01693 1998.4.14

[87]国际公布 WO98/58973 日 1998.12.30

[85]进入国家阶段日期 1999.12.22

[71]申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72]发明人 北原隆宏 浅野兴三 石割和夫

东畑好秀 樋口达也

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 四氟乙烯共聚物及其用途

[57]摘要

四氟乙烯共聚物,它由 30~81mol% 的四氟乙烯与 70~19mol% 的至少一种其他单体构成,并且该聚合物的链末端是碳酸酯末端,其熔体流速(20 0℃,5kg 荷重)为 0.1~100g/10 分以及其熔点为 90~200℃。该四氟乙烯能够在维持氟树脂所固有的优良耐化学品性、耐气候性、耐溶剂性、非粘附性、电绝缘性、防污性和阻燃性的条件下与常规树脂等其他材料直接而牢固地粘合,它能在比以往氟树脂更低的温度下成型,可以与没有耐热性的常规树脂一起热熔粘合或共挤出,从而可以在低温下成形。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种四氟乙烯共聚物, 它由 30~81 mol% 的四氟乙烯与 70~19 mol% 的至少一种其他单体构成, 并且该聚合物的链末端是碳酸酯末端,

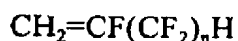
5 其熔体流动速率 (200℃, 5 kg 荷重) 为 0.1~100 g/10 分, 以及其熔点为 90~200℃。

2. 如权利要求 1 所述的四氟乙烯共聚物, 其中, 四氟乙烯的比例为 40~81 mol%, 至少一种其他单体的比例为 60~19 mol%, 其熔体流动速率 (200℃, 5 kg 荷重) 为 1.0~100 g/10 分, 以及, 在 230℃ 的
10 临界剪切速度为 $10 \sim 10^3 \text{ 秒}^{-1}$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的四氟乙烯共聚物, 其中, 熔体流动速率 (200℃, 5 kg 荷重) 为 1.0~50 g/10 分。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的四氟乙烯共聚物, 其中的四氟乙烯共聚物含有四氟乙烯、乙烯、由通式 $\text{CH}_2=\text{CFRf}$ (式中, Rf 表示
15 碳原子数 2~10 的氟代烷基) 表示的氟乙烯基化合物以及六氟丙烯, 其中, 四氟乙烯与乙烯的摩尔比为 40:60~90:10, 氟乙烯基化合物的含量 (相对于共聚物总量) 为 0~10 mol%, 六氟丙烯的含量 (相对于共聚物总量) 为 10~30 mol%。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的四氟乙烯共聚物, 其中的氟乙
20 烯基化合物是由通式



(式中, n 为 3~5 的整数)

表示的化合物。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的四氟乙烯共聚物, 其中, 在红
25 外线吸收谱中, 由末端碳酸酯基引起的在 1808 cm^{-1} 处的吸收峰高度对由主链的 CH_2 基引起的在 2881 cm^{-1} 处的吸收峰高度之比, 至少为 0.7。

7. 一种薄膜, 它由权利要求 1~6 中任一项所述的四氟乙烯共聚物构成。

8. 一种层压体, 它含有由权利要求 1~6 中任一项所述的四氟乙
30 烯共聚物构成的层和其他材料的层。

9. 如权利要求 8 所述的层压体, 其中的其他材料是除了该四氟乙
烯共聚物之外的含氟树脂、热塑性树脂、热固性树脂、硅质材料或金

属。

10. 如权利要求 8 所述的层压体, 它含有热塑性树脂层、由该四氟乙烯共聚物构成的中间层以及除了该四氟乙烯共聚物之外的含氟树脂层。

5 11. 如权利要求 8 所述的层压体, 它含有由热塑性树脂与该四氟乙烯共聚物构成的层。

12. 一种层压管, 它由权利要求 8 所述的层压体构成, 其中含有热塑性树脂外层、由该四氟乙烯共聚物构成的中间层以及除了该四氟乙烯共聚物之外的含氟树脂内层。

10 13. 如权利要求 12 所述的层压管, 它是作为燃料配管用的管子。

14. 一种层压管, 它由权利要求 8 所述的层压体构成, 其中含有热塑性树脂外层和该四氟乙烯共聚物内层。

15. 如权利要求 14 所述的层压管, 它是作为燃料配管用的管子。

15 16. 一种太阳能电池用表面薄膜, 它由权利要求 1~6 中任一项所述的四氟乙烯共聚物构成。

17. 一种太阳能电池用透明填充材料, 它由权利要求 1~6 中任一项所述的四氟乙烯共聚物构成。

20 18. 一种层压体, 它含有由权利要求 1~6 中任一项所述的四氟乙烯共聚物构成的层、在该层的一侧表面上形成的中间层以及在该中间层上形成的, 选自树脂层、聚硅氧烷层、橡胶层、热塑性弹性体层、金属层、玻璃层、木质层、陶瓷层、天然石层、混凝土层、水泥层、石棉板层、纸层、皮革层和空心钢板层中至少一种的其他层。

19. 如权利要求 18 所述的层压体, 其中的中间层由一种在其分子链中含有选自酰氨基和环氧基中至少一种基团的聚合物材料构成。

25 20. 如权利要求 18 所述的层压体, 其中的中间层由选自聚酰胺类树脂、聚酰胺类弹性体、聚酰胺类树脂合金、含有环氧基的聚烯烃树脂和环氧树脂中的至少一种树脂构成。

21. 如权利要求 18~20 中任一项所述的层压体, 其中, 在所设其他层的至少一侧表面上具有印刷层。

说明书

四氟乙烯共聚物及其用途

5

发明领域

本发明涉及四氟乙烯共聚物，更具体地说，涉及一种对那些由各种有机或无机材料构成的基材皆能牢固地粘合而且其透明性优良的四氟乙烯共聚物，以及用其制成的层压体、薄膜和太阳能电池用表面薄膜或透明填充材料。

10

背景技术

迄今为止，一般作为成形用的氟树脂，可以举出四氟乙烯/六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、四氟乙烯/乙烯共聚物（ETFE）等。

15 这些氟树脂具有优良的耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、耐气候性、滑动性、电绝缘性和阻燃性，因此在汽车、工业机械、办公自动化设备、电气—电子设备等领域中获得了广泛的应用。

另一方面，一般说来，氟树脂的机械强度和尺寸稳定性不够好，而且其价格较高。

20 因此，为了使氟树脂最大限度地发挥其优点并使其缺点变得最小，人们正在进行将氟树脂与其他有机或无机材料进行粘合或层压化的研究。

但是，氟树脂的表面能小，所以，一般缺乏与其他材料的亲合性，其粘合力低，因此难以使氟树脂与其他材料（基材）直接粘合。即使将氟树脂与其他材料热熔粘合，其粘合强度仍不够好。

25 作为使氟树脂与其他材料粘合的方法，人们主要研究了如下的几种方法：

1. 首先对氟树脂的表面进行钠腐蚀、等离子体处理、光化学处理等的表面处理，然后再使两者粘合的方法。

30 2. 首先通过喷砂处理等使基材的表面发生物理性的粗糙化，然后再使两者粘合的方法。

3. 利用粘合剂将两者粘合的方法。

上述第 1 和第 2 种方法都需要前处理工序，总体工艺复杂，因此

生产性差。除此之外，其粘合力不够好，并且制得的层压体在外观上有问题，例如容易着色或发生损伤等。

人们还对上述第 3 种方法中使用的粘合剂进行了种种研究。一般说来，烃类等的粘合剂与氟树脂的粘合性不够好，并且在层压体中的
5 粘合剂层的耐化学品性、耐水性、耐气候性皆不够好，因此在温度变化或环境变化时难以维持其粘合力，从而缺乏可靠性。

另外，由于以往的氟树脂的熔点在 250℃ 以上，因此通常必须在 300℃ 以上的温度下进行成形，但是该成形温度高于常规树脂（例如聚酰胺、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚缩醛、
10 聚碳酸酯、环氧树脂、聚氨酯等）或高于使用这些常规树脂制成的纤维强化树脂（FRP）的适宜成形温度范围。因此，为了使这类常规树脂的薄膜与氟树脂薄膜热熔粘合，需要 300℃ 以上的温度，但是，这样高的温度会引起常规树脂分解、发泡或着色，因此没有实用性。另外，在将这些常规树脂与氟树脂进行多层共挤出时也会由于上述成形温度的不同而发生困难。
15

为了改良四氟乙烯的性质，可以将各种共聚单体与四氟乙烯进行共聚，这是早已为人们所知的事实。例如，特开昭 49-98488 号公报公开了一种由四氟乙烯（TFE）20~30mol%、乙烯（Et）40~60mol% 和六氟丙烯（HFP）10~30mol% 构成的三元共聚物。该公开公报
20 记载，只有在达到特定的组成范围时，才能使所公开的三元共聚物获得有利的性质。在其实施例中举出的三元共聚物含有 46~50mol% 的 Et。因此，TFE 的含量相对地较少，从而使得作为氟树脂特有性质的耐气候性、耐化学品性、阻燃性、非粘附性和防污性低下。

美国专利 US4338237 公开了一种含有 TFE-Et-HFP 三元共聚物的稳定的胶体水性分散体的制造方法。其单体组成为：TFE 30~60mol%、Et 40~60mol%、HFP 0~15mol%。在其实施例中举出的三元共聚物含有 4.5 或 4.7mol% 的 HFP 和 46.5 或 46.8 mol% 的 Et。但是在该专利说明书中没有记载那些能够提高对各种基材的粘合性的聚合物组成。
25

特开平 8-41131 号公报公开了一种含有 TFE 45~55mol%、HFP 10~20mol% 和 Et 25~40mol%，其熔点约为 140~170℃ 的三元共聚物。但是该公开公报没有记载使用过氧化碳酸酯作为聚合引发剂或者以碳
30

酸酯末端作为聚合物链末端的事实。

特公昭 52-24072 号公报公开了一种 TFE、HFP 和 Et 的悬浮聚合物，其中记载的单体组成为 TFE 20~80mol%、HFP 2~30mol% 和 Et 20~60mol%。但是，作为所获聚合物的性质，除了熔点之外，其余的
5 具体数据均没有记载。

近年来，石油和煤炭等矿物能源的枯竭已成为问题，而且，由于这些矿物燃料燃烧时产生的 CO_2 所引起的地球暖化现象等的环境破坏，不管是先进国家还是发展中国家，都已成为重要的问题。在此情况下，太阳能发电，利用无穷尽的太阳辐射能作为清洁的替代能源，
10 已经达到实用化。

但是，太阳能电池的制造成本高，因此还没有达到广泛普及的阶段，这是目前的现状。因此，一方面要提高单晶硅、多晶硅、非晶形硅、硒化铜铟、化合物半导体等的光电元件本身的光电转换效率，同时还必须提高太阳能电池组件整体的光电转换效率以及改进太阳能电池组件的生产加工方法。
15

特别是，为了提高太阳能电池组件光电转换效率或改进其生产加工方法，光电元件被覆材料的特性，例如透明性，有很大的关系。

图 3 是表示太阳能电池组件基本结构的概略截面图。在绝缘基板 4 上设置有光电元件 3 以及作为该光电元件 3 保护层的透明填充材料层 2，另外还设置有作为最外层（露出在表面上的层）的表面薄膜 1。因此，作为表面薄膜，必须具有良好的透光性，并且由于它长时间地在室外暴露于太阳光下，因此必须具有优良的耐气候性和耐热性。另外还要求它具有能够保护光电元件以使其免受来自外部的冲击的耐冲击性、能够防止那些阻碍透明性的异物粘附的防粘附性以及能够将异物简单地除去的防污性。进而，在将表面薄膜贴合在透明填充材料层上或
20 或直接贴合在光电元件上使用的情况下，还要求它具有与填充材料层或光电元件的粘合性。
25

考虑到这些要求，特开平 7-297439 号公报中记载了一种太阳能电池组件，其中，作为表面薄膜 1 使用的是四氟乙烯-乙烯共聚物（ETFE）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、聚氟乙烯（PVF）、聚偏氟乙烯（PVDF）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、聚偏氟乙烯共聚物等的含氟聚合物，而
30

作为填充材料层 2 使用的是乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 或丁醛树脂。但是, 含氟聚合物在本质上与其他材料的粘合性差, 其结果造成了表面薄膜 1 或填充材料层 2 的滑动或剥离。

因此, 有一些发明 (例如特开平 7-18035 号公报、特开平 7-25952 号公报、特开平 7-25954 号公报、特开平 7-173230 号公报、特开平 7-173446 号公报、特开平 7-173447 号公报等) 使用一种通过接枝聚合而形成的含氟聚合物作为粘合剂, 所说聚合物是通过把以马来酸酐或乙烯基甲氧基硅烷等为代表的含有羧基、羧酸酐残基、环氧基、水解性甲硅烷基的烃类单体接枝到含氟聚合物中而获得的, 另一些发明 (例如特开平 7-228848 号公报) 使用一种含有含氟共聚物和异氰酸酯固化剂的粘合性组合物作为粘合剂, 使该组合物固化而将聚氟乙烯与经过电晕放电处理的 ETFE 粘合, 所说含氟共聚物是通过将一类含有烷基乙烯基醚之类官能团的烃类单体与四氟乙烯或三氟氯乙烯共聚而获得的。

但是这类使用由含有烷基官能团的单体接枝聚合或共聚而生成的含氟树脂制成的粘合剂组合物, 其耐热性不够好, 并且, 在制造与含氟树脂薄膜的复合物的工序中, 于高温下进行加工时会发生分解或产生气泡, 从而使粘合强度降低, 或者发生剥离, 或者使产品着色。

发明概要

本发明的第一个目的是要解决上述现有技术存在的问题, 提供一种既能够维持氟树脂原有的优良耐化学品性、耐气候性、耐溶剂性、非粘附性、电绝缘性、防污性和阻燃性, 而且对于常规树脂或金属、玻璃、单晶硅、多晶硅、非晶形硅等其他材料能够直接而牢固地粘合的氟树脂。

本发明的第二个目的是提供一种能够在比以往氟树脂更低的温度下成形, 并且可以与那些无耐热性的常规树脂进行热熔粘合和共挤出的氟树脂。

本发明的第三个目的是提供一种其透明性要比现有氟树脂高得多的氟树脂。

本发明的第四个目的是提供一种具有优良的成形加工性、耐气候性、粘合性和透明性的太阳能电池用表面薄膜或透明的填充材料。

本发明的第五个目的是提供一种在各层之间含有牢固地结合着的

氟树脂层的层压体。

因此，本发明提供一种四氟乙烯共聚物、一种含有由该四氟乙烯共聚物构成的层与其他材料层的层压体以及由该四氟乙烯共聚物构成的太阳能电池用表面薄膜或透明填充材料，

5 所说四氟乙烯共聚物由 30~81 mol% 的四氟乙烯与 70~19 mol% 的至少一种其他单体构成，并且该聚合物的链末端是碳酸酯末端，

其熔体流动速率（200℃，5kg 荷重）为 0.1~100 g/10 分，以及其熔点为 90~200℃。

在优选的方案中，在四氟乙烯共聚物中的四氟乙烯的比例为 40~81
10 mol%，至少一种其他单体的比例为 60~19 mol%，该共聚物的熔体流动速率（200℃，5Kg 荷重）为 1.0~100g/10 分，而且该共聚物在 230℃ 的临界剪切速度为 $10 \sim 10^3 \text{ 秒}^{-1}$ 。

对附图的简单说明

图 1 说明在实施例中测定粘合强度时使用的试验片的制造方法。

15 图 2 说明按照拉伸剪切法来测定粘合强度的方法。

图 3 是太阳能电池组件的基本结构的概略截面图。

图 4 是表示实施例中在测定薄膜的扯裂强度时所用试验片的平面图。

对发明的详细说明

20 本发明的四氟乙烯共聚物的特征之一是与其它材料的粘合性优良，可以认为，这种优良的粘合性是由于聚合物链末端的结构和共聚物的熔体粘度特性造成的。

本发明的四氟乙烯共聚物的聚合物链末端是碳酸酯末端。这类碳酸酯末端可以通过以过氧化碳酸酯作为聚合引发剂而导入。

25 这种碳酸酯末端大大地提高了本发明的四氟乙烯共聚物对其它材料的粘合性。

当上述其它材料例如是聚酰胺的情况下，上述的碳酸酯末端与主链的酰胺键或者末端的氨基或羧基的反应性很强；当其它材料是芳香族聚酯的情况下，上述的碳酸酯末端与主链的酯键或者末端的羟基或羧基的反应性很强；当其它材料是环氧树脂的情况下，上述的碳酸酯末端与主链中的羟基或羧基的反应性很强。

能够赋予粘合性的碳酸酯末端的含量可以用在红外线吸收谱中由

末端碳酸酯基引起的在 1808 cm^{-1} 处的吸收峰高度对由主链的 CH_2 基引起的在 2881 cm^{-1} 处的吸收峰高度之比 ($1808\text{ cm}^{-1}/2881\text{ cm}^{-1}$) 来表示, 当该比值在 0.7 以上时, 四氟乙烯共聚物就具有优良的粘合性。

该比值的优选范围是 0.7~5.0, 更优选是 1.0~3.0。

- 5 该比值越大, 其分子量越低, 当比值大于上述范围时, 其机械强度低下, 在实用上不利。

另外, 上述所谓“吸收峰的高度”的定义如下, 首先确定在红外吸收谱中的某一个吸收峰, 从该峰的两个底端连接一条直线, 再从峰的顶点连接一条垂线, 该垂线与峰底联线产生一个交点, 从峰顶至该
10 交点连接线的长度即为吸收峰的高度。

另外, 在本发明中很重要的一点是, 在热熔粘合时, 作为与基材配合的材料, 应该是在不会导致例如常规树脂热分解的温度下热熔粘合的材料, 而四氟乙烯共聚物必须在该温度下具有可以充分流动的粘度。例如, 聚酰胺 12、聚酰胺 6、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚甲
15 基丙烯酸酯等常规树脂的优选热熔粘合温度范围约为 $150^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$ 。因此, 本发明的四氟乙烯共聚物也必须是在该温度范围内可以熔融, 并具有能够流动的粘度。

因此, 本发明的四氟乙烯共聚物在 200°C 和 5kg 条件下的熔体流动速率(MFR)为 $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$, 优选为 $1.0\sim 100\text{g}/10\text{分}$, 更优选为 $1.0\sim$
20 $50\text{g}/10\text{分}$, 并且其熔点为 $90\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

另外, 本发明的四氟乙烯共聚物在 230°C 时的临界剪切速度在 $10\sim 10^3\text{秒}^{-1}$ 的范围内, 因此可以在比常规氟树脂更低的温度下成形。由于该临界剪切速度的作用, 使得本发明的四氟乙烯共聚物能够单独地成形为薄膜、管子 (tube)、管材 (pipe) 等成形品, 当然, 也可以与常
25 规树脂一起进行共挤出成形。

在一个优选的方案中, 本发明的四氟乙烯共聚物的单体组成是 TFE $40\sim 81\text{mol}\%$ 、Et $6\sim 43\text{mol}\%$ 、HFP $10\sim 30\text{mol}\%$ 。

如果 TFE 的比例过多, 则聚合速度降低, 因此, 优选的单体组成为: TFE $40\sim 60\text{mol}\%$ 、Et $24\sim 43\text{mol}\%$ 、HFP $10\sim 30\text{mol}\%$ 。

30 随着 HFP 的含量增加, 本发明的四氟乙烯共聚物的熔点连续地下降, 并且其结晶性也随之降低, 因此其透明性提高。

在另一个优选的方案中, 本发明的四氟乙烯共聚物除了含有 TFE、

HFP 和 Et 之外, 还含有作为改性单体的以通式:

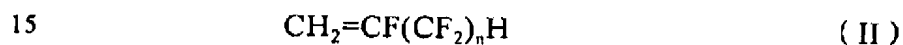


5 (式中, Rf 是碳原子数 2~10 的氟代烷基) 表示的氟乙烯基化合物。

如果 Rf 的碳原子数小于 2, 则四氟乙烯共聚物的改性 (例如抑制在共聚物成形时或在最终成品中产生裂纹) 不够充分, 另一方面, 如果碳原子数超过 10, 则对聚合反应不利, 因此优选的碳原子数范围是 2~10。

10 从所获共聚物的耐热性方面考虑, Rf 基最好是全氟烷基、 ω -氟或 ω -氯全氟烷基。

在这类氟乙烯基化合物中, 从共聚性、单体制造时的经济性、所获共聚物的物性等方面考虑, 优选是以通式:



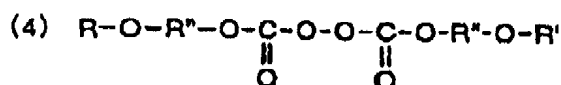
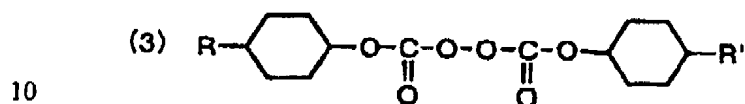
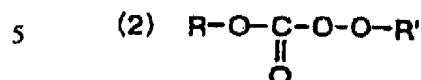
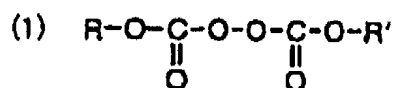
(式中, n 是 2~10 中的数目)

表示的氟乙烯基化合物, 特别优选是 n 为 3~5 的氟乙烯基化合物 (II)。

20 在使用氟乙烯基化合物 (I) 作为改性单体的情况下, 单体的组成应使得四氟乙烯与乙烯的摩尔比为 40:60~90:10, 氟乙烯基化合物的含量 (相对于共聚物总量) 为 0~10 mol%, 六氟丙烯的含量 (相对于共聚物的总量) 为 10~30 mol%。

本发明的四氟乙烯共聚物可以通过采用 ETFE 聚合的聚合方法来制造。

25 为了在聚合物链的末端上引入碳酸酯基, 可以在制造本发明的四氟乙烯共聚物时使用过氧化碳酸酯作为聚合引发剂。作为过氧化碳酸酯, 优选是使用由下述通式 (1)~(4):



20 (式中, R 和 R' 表示碳原子数 1~15 的直链状或支链状的一价饱和烃基, 或者在末端上含有烷氧基的碳原子数 1~15 的直链状或支链状的一价饱和烃基; R'' 表示碳原子数 1~15 的直链状或支链状的二价饱和烃基, 或者在末端上含有烷氧基的碳原子数 1~15 的直链状或支链状的二价饱和烃基) 表示的化合物。

特别优选是过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、碳酸叔丁基过氧化异丙酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己基酯等。

25 作为聚合方法, 在工业上优选使用含氟类溶剂和使用过氧化碳酸酯作为聚合引发剂, 并且在水性介质中进行悬浮聚合, 但是其他聚合方法, 例如溶液聚合、本体聚合等也可以采用。

30 作为含氟类溶剂, 可以使用氢氟代烷烃类(例如 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{FCF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$)、氯氟代烷烃类(例如 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFCICFCICF}_3$)、全氟烷烃类(例如全氟环丁烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)。其中优选为全氟烷烃类。

溶剂的使用量, 从悬浮性、经济性方面考虑, 优选是相当于水的 10~

100 重量%。

聚合温度没有特别限定，可以是 0~100℃。为了避免由于在共聚物中生成乙烯-乙烯链而导致的耐热性降低，通常优选在低温下进行。

5 聚合压力可以根据所用溶剂的种类、用量和蒸气压、聚合温度等其他聚合条件来适宜地确定，通常可以为 0~50 kgf/cm²G。

在制造本发明的四氯乙烯共聚物时，为了调整分子量，可以使用常规的链转移剂，例如异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷等烃类；甲醇、乙醇等醇类；四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、甲基氯等卤代烃。

10 作为能够与本发明的四氯乙烯共聚物进行层压的配合材料，可以举出：

（本发明四氯乙烯共聚物之外的）氟树脂；

15 热塑性树脂，例如聚酰胺（尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 610、尼龙 46、尼龙 612 等）、聚酯（聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等）、聚碳酸酯、聚缩醛、聚（甲基）丙烯酸酯、苯乙烯类树脂、ABS 树脂、聚氯乙烯、乙烯-乙烯醇树脂、纤维素类塑料、改性聚苯醚；

热固性树脂，例如环氧树脂（缩水甘油醚型、缩水甘油酯型、缩水甘油胺型等）、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂（酚醛清漆树脂）、聚氨酯树脂、聚硅氧烷树脂；

20 硅质材料，例如玻璃类材料（硬质玻璃、软质玻璃、玻璃纤维等）、单晶硅、多晶硅、非晶形硅、粘土类、水泥；

金属材料，例如铝类金属材料、铁类金属材料、铜类金属材料、镍、钛；

合成橡胶；天然纤维；木材；纸类；皮革类等。

25 在能够与本发明的四氯乙烯共聚物进行层压的配合材料中，能够最牢固地粘合的材料是那些在分子链中含有酰胺基和/或环氧基的聚合物材料，以这种材料作为中间层，可以形成一种至少具有一层本发明四氯乙烯共聚物层的三层或三层以上的层压体。

30 通过将本发明的四氯乙烯共聚物层压在由聚酰胺树脂形成的物品表面上，可以向聚酰胺树脂赋予耐溶剂性，特别是对醇类（例如甲醇、乙醇等）或者含有甲基·叔丁基醚的改性汽油、酸等具有耐化学品性和不透性。

作为可以用作中间层的在其分子链中含有酰胺基的聚合物的具体例子，可以举出：（1）聚酰胺类树脂、（2）聚酰胺类弹性体、（3）聚酰胺树脂类合金等。

具体例子如下。

- 5 （1）由那些通过环状脂肪族内酰胺的开环聚合；脂肪族二胺与脂肪族二羧酸或芳香族二羧酸的缩合；氨基酸的缩聚；不饱和脂肪酸的二聚作用制得的碳原子数为 36 的二羧酸作为主成分的所谓二聚物酸与短链二无酸进行共聚等反应而合成的聚酰胺类树脂。

10 例如，尼龙 6、尼龙 6, 6、尼龙 10、尼龙 6, 12、尼龙 4, 6、尼龙 3, 4、尼龙 6, 9、尼龙 12、尼龙 11、尼龙 4 以及尼龙 6/6, 10、尼龙 6/6, 12、尼龙 6/4, 6、尼龙 6/12、尼龙 6/6, 6、尼龙 6/6, 6/6, 10、尼龙 6/4, 6/6, 6、尼龙 6/6, 6/6, 12、尼龙 6/4, 6/6, 10、尼龙 6/4, 6/12 等共聚的聚酰胺类。

15 聚酰胺树脂的平均分子量通常为 5,000~500,000。在这些聚酰胺树脂中，最适合作为本发明的层压管使用的是聚酰胺 11、12、6, 10。

 （2）以聚酰胺成分作为结晶性的刚性链段并以聚醚作为柔性链段的 AB 型嵌段型的聚醚酯酰胺以及作为聚醚酰胺弹性的聚酰胺弹性体。这些聚合物例如可以通过使用月桂基内酰胺与二羧酸和 1,4-丁二醇进行缩合反应而制得。

20 刚性链段部分的聚酰胺的碳原子数以及柔性链段部分的碳原子数及其种类和它们所占的比例，或者它们各自的嵌段的分子量，皆可根据所需的柔软性和弹性恢复性来自由地设计。

 （3）聚酰胺类合金

 （3.1）聚酰胺/聚烯烃类合金

25 例如杜邦公司制的泽特尔（Zytel）ST、旭化成株式会社制的莱奥那（レオナ）4300、三菱化学株式会社制的娜巴米特（ノバミッド）ST220、株式会社ユニチカ制的尼龙 EX1020 等。

 （3.2）聚酰胺/聚丙烯类合金

 例如昭和电工制的西斯台玛（システマ）-S。

30 （3.3）聚酰胺/ABS 类合金

 例如东レ株式会社制的特绕拉克（トヨラック）SX。

 （3.4）聚酰胺/聚苯醚类合金

例如日本 GE 塑料公司制的娜丽拉 (ノリル) GTX600、三菱化学株式会社制的莱玛劳依 (レマロイ) B40 等。

(3.5) 聚酰胺/聚烯丙酯类合金

例如株式会社ユニチカ制的 X9。

- 5 作为在分子链中含有环氧基的聚合物的具体例，可以举出含有环氧基的聚乙烯树脂 (例如日本聚烯烃株式会社制的莱克斯巴璐 (レクスパール) RA3150)、环氧树脂等。

用于形成被中间层隔开而与本发明的聚四氟乙烯共聚物层形成相反侧层的材料的具体例子如下。

- 10 聚酯、聚酰胺、聚苯硫醚、丙烯酸类树脂、醋酸乙烯类树脂、聚烯烃类树脂、氯乙烯类树脂、聚碳酸酯、苯乙烯类树脂、ABS 树脂、聚酰胺-酰亚胺、聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚砜 (PES)、聚砜、聚苯醚 (PPO)、芳族聚酰胺、聚缩醛、聚醚酰亚胺、聚硅氧烷树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、环氧树脂、酚醛树脂、氨基树脂、不饱和聚酯、赛璐玢等的树脂；

丁腈橡胶、异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、氯丁二烯-丙烯腈橡胶、乙丙橡胶、聚氨酯橡胶、聚硅氧烷橡胶、氟橡胶、氟磺化聚乙烯橡胶、丙烯酸橡胶、表氯醇橡胶、多硫化橡胶、聚氯乙烯橡胶的合成橡胶和天然橡胶。

- 20 苯乙烯类、氯乙烯类、烯炔类、聚酯类、聚酰胺类和氨基甲酸乙酯类热塑性弹性体。

铝、铁、镍、钛、钼、镁、锰、铜、银、铅、锡、铬、铍、钨、钴等的金属或金属化合物以及由这些金属中两种以上形成的合金类。

- 25 作为合金类的具体例子，可以举出：碳钢、Ni 钢、Cr 钢、Ni-Cr 钢、Cr-Mo 钢、不锈钢、硅钢、坡莫合金等的合金钢；Al-Cu、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mg 等的铝合金；黄铜、青铜 (bronze)、硅青铜、硅黄铜、锌白铜、镍青铜等的铜合金；镍锰 (D 镍)、镍铝 (Z 镍)、镍硅、蒙乃尔合金、康铜、铬镍铁合金、哈斯特洛依等的镍合金等。

- 30 另外，为了防止金属腐蚀的目的，可以采用电镀、熔融镀、渗铬、渗硅、渗铝、渗锌、喷镀等方法在金属表面上形成一层其他金属的覆膜，或者通过磷酸盐处理来形成磷酸盐覆膜，或者通过阳极氧化或加

热氧化来形成金属氧化物，也可以进行电化学防蚀处理。

为了进一步提高粘合性，可以使用磷酸盐、硫酸、铬酸、草酸等对金属表面施加化学（化成）处理，或者施加喷砂（sand blast）、喷丸（shot blast）、喷砂（grit blast）、珩磨、用纸擦、用金属丝擦、胶接层处理等表面粗化处理。

作为铝类金属材料，可以使用纯铝、铝的氧化物、Al-Cu类、Al-Si类、Al-Mg类和Al-Cu-Ni-Mg类、Al-Si-Cu-Ni-Mg类合金、高强度铝合金、耐蚀合金等的铸造用或压延用铝合金。另外，为了使上述铝或铝合金表面进一步提高防蚀性、表面硬化性、粘合性，可以使用氢氧化钠、草酸、硫酸、铬酸等进行阳极氧化处理以便形成氧化膜（氧化铝膜），除此之外，也可以使用施加了上述表面处理的金属材料。

作为铁类金属材料，可以使用纯铁、氧化铁、碳钢、Ni钢、Cr钢、Ni-Cr钢、Cr-Mo钢、Ni-Cr-Mo钢、不锈钢、硅钢、坡莫合金、无磁钢、磁钢、铸铁类等。

另外，作为在上述铁类金属材料的表面上镀覆其他金属的材料，例如可以使用熔融镀锌钢板、合金化熔融镀锌钢板、镀铝钢板、镀锌镍钢板、镀锌铝钢板等；通过渗透法、喷镀法镀覆了其他金属的钢板；通过用铬酸或磷酸进行了化学处理或者通过加热处理形成了氧化膜的钢板；用电防蚀法处理过的钢板（例如电镀的钢板）等。

晶板玻璃、发泡玻璃、热反射玻璃、热吸收玻璃、多层玻璃等的玻璃类材料；瓷砖、大型陶板、陶瓷板、砖等的窑业类基材；花岗岩、大理石等的天然石材；高强度混凝土、玻璃纤维强化混凝土（GRC）、碳纤维强化混凝土（CFRC）、轻质发泡混凝土（ALC）、复合ALC等的混凝土类基材；挤压成形水泥、复合成形水泥等的水泥类基材；以及石棉板、空心钢板、单晶硅、多晶硅、非晶形硅、粘土类、硼类、碳质材料等。

天然纤维、木材、纸类、皮草类等的天然有机物。

相反侧的层可以由一种或一种以上的层形成，另外，为了美观性的目的，可以在相反侧层的外侧或内侧进行着色、印刷或蚀刻处理。

另外，在不损害本发明的聚四氟乙烯的层、中间层和相反侧层所固有特性的含量范围内，在各层中可以含有适当量的补强剂、填充剂、稳定剂、紫外线吸收剂、颜料或其他适当的添加剂。

这些添加剂可以提高产品的热稳定性、表面强度、耐磨性、带电性、耐气候性或其他性质。

这些层压体的制造方法，可以根据本发明的四氯乙烯共聚物的形态、中间层中所用材料的形态以及有机材料的种类或形态、无机材料的种类或形状等进行适当选择。

例如，当相反侧层为热塑料树脂的情况下，可以采用多层共挤出或多层同时一体化的方法将产品制成薄膜状、管状、软管状、瓶状、罐状等的成形品。

另外，可以在这样获得的多层薄膜的相反侧层的表面上通过凹版印刷、苯胺印刷、丝网印刷、胶板印刷而使产品变得美观。另外，当将印刷好的薄膜粘贴到金属板、胶合板、石膏板、石板板等的表面上时，可以将其作为建材的装饰板或厨房系统的材料使用。

当相反侧层含有金属、胶合板、橡胶、玻璃、聚硅氧烷等时，可以首先将中间层与本发明的四氯乙烯共聚物一起挤压而使其成形为薄膜状、管状、薄板状、软管状、瓶状，然后通过热活化处理将相反侧层层压上去。

这样获得的多层薄膜或多层薄板，在进行 SP 铸模成形、型内处理法成形等时，可以作为嵌入的薄膜表皮材料使用，而作为成形品的最外层时，可以提供具有优良耐气候性、耐污染性、耐湿性、耐化学品性的本发明的四氯乙烯共聚物的层。

作为如此获得的成形品的例子，可以举出：汽车的缓冲垫、门内装饰物、计量器面板、装饰模型等、家用电器制品、办公自动化设备等的显示板、电照明式观察板、显示器以及移动电话等。

近年来，作为汽车燃料配管的加油软管，为了改进它对含有低级醇的汽油的阻挡性能，已经由橡胶单体（NBR 等）的软管逐渐过渡为橡胶与聚酰胺树脂的层压软管或橡胶与氟橡胶的层压软管、聚酰胺单体软管等。

然而，聚酰胺树脂和氟橡胶二者对燃料透过的阻挡性能都不够好。

以橡胶层，例如 NBR 单体或 NBR 与氯乙烯的复合物作为相反侧层，并以该层作为最外层的本发明的三层软管，或者以导电 NBR 层作为最内层的四层软管，当作为加油软管使用时具有优良的对燃料透过的阻挡性以及添加到燃料中的胺具有优良的耐蚀性。另外，最外层

的橡胶层也可以用芳族聚酰胺纤维等来补强。

本发明的四氟乙烯共聚物可以按粉末的状态使用，在此情况下，首先形成由相反侧层与中间层构成的层压薄膜、管子、软管、瓶、罐等，然后通过静电涂敷等方法将四氟乙烯共聚物的粉末淀积在其表面上。

另外，本发明的四氟乙烯共聚物也可以作为有机溶剂分散体或水性分散性使用，该情况也与粉末的情况相同，按照常规方法将其涂敷在由相反侧层和中间层构成的层压薄膜、管子、软管、瓶、罐等表面上。

近年来，作为农业大棚用薄膜，考虑到对环境产生的影响，对使用聚烯烃薄膜代替氯乙烯树脂薄膜而制成的农业大棚的需求正日益增加。另一方面，具有优良长期耐气候性的氟树脂（ETFE）薄膜也有日益扩大的市场。然而，氟树脂薄膜在流滴加工性和防雾加工性方面存在问题，人们希望对其加以改进。

当使用一种以流滴剂和防雾剂（含氟类表面活性剂例如ダイキン工业（株）制的ユニダイン DS-401）处理过的聚烯烃作为本发明的三层薄膜的相反侧层时，该层压薄膜就可以作为长期耐气候性和流滴性、防雾性皆优良的农业大棚薄膜使用。

作为其他用途的例子，可以举出以下的各种用途。

当相反侧层由聚乙烯（例如高密度聚乙烯）或聚酰胺等形成时，由这种层压体形成的瓶子可以作为药液用瓶（特别是半导体用的药液瓶）使用。

当相反侧层由氯乙烯树脂、聚烯烃、纸等形成时，该层压薄膜可以作为建材壁纸使用。

当相反侧层由聚酯、聚酰胺、聚烯烃等形成时，该层压体可以用来制造那些要求其表面具有疏水功能的伞、雨具、人工草坪等。

当相反侧层由氯乙烯树脂等形成时，由其制成的层压管子或管材可以作为配管使用。

本发明的层压体可以作为杂货、垃圾箱、渔业·养鱼槽、食品包装材料、浴缸、单元浴室、换气扇、照明框罩等使用。

当相反侧层由 EPDM 等的橡胶形成时，由本发明的四氟乙烯共聚物作为最内层形成的层压管可作为具有优良长期耐冷却剂（LLC）性的

散热器管使用。

当层压体为三层时，其厚度一般为 $25 \sim 10000 \mu\text{m}$ ，优选为 $40 \sim 4000 \mu\text{m}$ 。本发明的四氟乙烯共聚物的厚度一般为 $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ ，优选为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。

- 5 中间层的厚度一般为 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，优选为 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ ；相反侧层的厚度一般为 $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ ，优选为 $15 \sim 3000 \mu\text{m}$ 。

当以本发明的四氟乙烯共聚物单独形成薄膜时，其厚度可以根据用途或目的来适当地选择，对此没有特殊限定，但通常为 $10 \sim 3000 \mu\text{m}$ ，优选为 $20 \sim 500 \mu\text{m}$ ，更优选为 $20 \sim 300 \mu\text{m}$ 。

- 10 过薄的薄膜必须采用特殊的制造方法，而且在进行粘合时很难操作，容易产生折皱或破损，使产品外观不好，另外，在粘合强度、机械强度、耐化学品性等方面往往不够好。过厚的薄膜造价高，在通过粘合使其与其他材料一体化时不便于操作。

- 15 在本发明的四氟乙烯共聚物薄膜中，在不损害其特性的范围内可含有适量的助剂、填充剂、稳定剂、紫外线吸收剂、颜料以及其他适宜的添加剂。

通过配合这些添加剂，可以改善产品的热稳定性、表面硬度、耐磨性、耐气候性、带电性以及其它有关性质。

- 20 本发明的四氟乙烯共聚物薄膜可以根据作为目标薄膜的形状，选用熔融挤出成形法、粉末涂敷法、或者在涂敷水性或有机溶剂分散性之后能够获得连续表层薄膜的方法等来制造。特别是从生产率和所获薄膜的性质等观点考虑，优选是熔融挤出成形法。

- 25 为了使本发明的四氟乙烯共聚物与其他材料变成一体化，可以采用下述各种方法，即：将四氟乙烯共聚物薄膜与其他材料的基材叠合在一起，然后将其压缩成形的方法；将一种材料涂敷到另一种材料上的方法；多层共挤出成形法、多层喷射成形法、嵌入成形法、多层输送成形法、多层注射成形法等，这些方法可以在形成薄膜的同时完成一体化的工序，其中，从生产率和品质的观点考虑，优选是多层共挤出成形法和多层喷射成形法。

- 30 本发明的四氟乙烯共聚物与其他材料的粘合，可以通过加热等方法使其热活化来进行，其中优选为热熔粘合法。作为代表性的粘合方法，可以举出热辊法和热压法，另外，也可以采用高频加热法、微波

加热法（マイクロ）法、真空压合法（真空加压等）、空气加压法等，具体地可以根据材料的种类或形状等来适宜地选择。

如上所述，本发明的四氟乙烯共聚物薄膜可以制成具有各种不同形状、大小和厚度的产品，它对各种材料都具有优良的粘合性，而且具有氟树脂所固有的优良特性，因此可以用于广泛的用途。

作为用途的具体例子，可以举出：用于缠绕到化学设备配管上的防腐蚀薄带、用于缠绕到船舶甲板等的配管上的薄带、其他配管用的防腐蚀薄带；观察板、农业用温室、其他温室的屋顶材料或者象侧壁、外装材料表面那样能够赋予耐气候性的用途；设置于太阳能电池光电元件光入射侧表面上的透明表面被覆材料；耐污染性优良的内装材料等。另外，也可以用于象食品包装材料、药品包装材料那样需要耐化学品性的用途。

另外，本发明的四氟乙烯共聚物还可用于象办公自动化设备的外罩、食品加工装置、调理设备等需要防污染性、非粘附性、低摩擦性的装置和设备、疏水疏油性玻璃、液晶显示器等与液晶有关的材料、与汽车有关的材料等。

下面对由本发明的四氟乙烯共聚物层与其他材料层构成的层压体进行说明，同时说明其他材料的具体例。

本发明的四氟乙烯共聚物层可以作为中间层而与其他氟树脂的层和热塑性树脂层一起进行层压加工。

作为上述其他氟树脂的具体例，可以举出：四氟乙烯-氟代（烷基乙烯基醚）共聚物（PFA）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）、乙烯-三氟氯乙烯共聚物（ECTFE）、丙烯-四氟乙烯共聚物、聚偏氟乙烯（PVDF）、偏氟乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、乙烯-含氟烯烃类共聚物等。

其他氟树脂的平均分子量通常为 2000~1000000。在这些氟树脂中，优选是熔点较低的 PVDF、偏氟乙烯共聚物或乙烯-含烯烃类共聚物。

所谓偏氟乙烯共聚物是指由偏氟乙烯与至少一种能够与偏氟乙烯共聚的含氟单体形成的树脂状共聚物。此处，作为能够与偏氟乙烯共聚的含氟单体，可以例举：四氟乙烯（TFE）、六氟丙烯（HFP）、三氟氯乙烯（CTFE）、六氟异丁烯、六氟丙酮、五氟丙烯、三氟乙烯、

氟乙烯、氟代(烷基乙烯基醚)等。

当乙烯-含氟烯烃类共聚物是由乙烯与 TEF 和/或 CTFE 按摩尔比 10/90~60/40 形成的树脂状共聚物的情况下,其中还可含有能够与其共聚的第三种含氟单体,其含量可相当于乙烯与 TFE 和/或 CTFE 总量的 5 0~15 mol%。作为第三种含氟单体,可以举出由下列通式表示的化合物,所说通式为: $CZ_2 = CZ(CF_2)_wZ$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_wZ$ (式中, Z 表示氢原子或氟原子, w 表示 1~8 的整数)、 $CH_2 = C(CF_3)_2$ 。

在将上述熔点较低的 PVDF、偏氟乙烯共聚物或乙烯-含氟烯烃类共聚物与作为热塑性树脂的聚酰胺树脂一起挤出的情况下,为了确保 10 在不会引起聚酰胺树脂显著劣化的混炼温度和成形温度的范围内具有充分的熔体流动性,优选使用那些在剪切速度 100 秒^{-1} 和 250°C 条件下的熔体粘度为 $10 \sim 10^5$ 泊的 PVDF、偏氟乙烯共聚物或乙烯-含氟烯烃类共聚物。其中,在剪切速度 100 秒^{-1} 和 250°C 条件下的熔体粘度为 $10 \sim 10^5$ 泊的乙烯/四氟乙烯共聚物可使其层压体既能保持低的燃料透过性, 15 又能保持其柔软性和低温耐冲击性,而且,当以本发明的四氟乙烯共聚物层作为中间层时,最适合按照与热塑性树脂一起进行同时多层挤出的方式制成层压体。

从不损害乙烯-四氟乙烯类共聚物的特性减少价格较高的第三种含氟单体的使用量的观点考虑,最好使用符合下述条件的乙烯-四氟 20 乙烯类共聚物,即,乙烯/四氟乙烯的摩尔比为 10/90~38/62,能够与其共聚的第三种含氟单体的含量约为乙烯与四氟乙烯二者总量的 0.1~5 mol% (参照特开昭 62-58615 号公报)。

本发明层压体中的各层在不损害本发明目的的范围内可以含有: 玻璃纤维、陶瓷纤维、钛酸钾纤维、芳族聚酰胺纤维、芳族聚酯纤维 25 等的纤维状强化材料; 碳酸钙、滑石、云母、粘土、碳粉、石墨、玻璃珠等的无机填充材料; 金属粉末; 聚烯烃、聚四氟乙烯、聚酰胺等的耐热性树脂; 着色剂; 阻燃剂; 润滑用添加剂等的填充材料。其配合量相对于树脂 100 重量份, 为 1~70 重量份。

在上面例示的硅质材料中,本发明的四氟乙烯共聚物特别是与其 30 中的玻璃类材料显示良好的粘合性。

本发明的四氟乙烯共聚物的层与玻璃材料形成的层压体具有透明性,而且四氟乙烯共聚物能够向玻璃表面赋予疏水性、疏油性、防反

射性、低折射率等特性，因此，该层压体可用于与光学有关的部件、与液晶有关的部件、汽车用玻璃等。

另外，该层压体可作为一种兼备阻燃性、透明性、耐气候性、破损时的防飞散性等的建材用防火安全玻璃使用。

- 5 作为在车辆、飞机、建筑物中使用的内壁、天花板、门等的表面材料、过去已知可以使用一种在树脂板上粘贴由羊毛或丙烯酸纤维等织成的布而形成的层压体，但是，由于使用布，故其防火性差。因此，作为防火性优良的表面材料，可以考虑使用玻璃布等的玻璃纤维布，但是玻璃纤维往往对皮肤具有刺激性。本发明的四氯乙烯共聚物即使
10 对玻璃布也能显示优良的粘合性，因此，如果将其与玻璃布进行层压加工，就能够克服玻璃布的缺点。

- 作为耐气候性和耐污染性优良的装饰板，已知的有一种由聚偏氯乙烯与丙烯酸树脂进行共挤出成膜的两层薄膜的丙烯酸树脂面与氯乙烯树脂薄膜通过热层压而形成的装饰板。但是，聚偏氯乙烯的耐溶剂
15 性和耐污染性都不够好。

- 本发明的四氯乙烯共聚物具有与聚偏氯乙烯同等的或更好的熔融挤出适应性，因此可以按照与聚偏氯乙烯同样的共挤出方法制造与丙烯酸树脂共同形成的两层薄膜，进而可以通过与氯乙烯一起热层压而制得装饰板。如此制得的装饰板具有优异的耐溶剂性、耐气候性和耐
20 污染性。

- 为了对本发明的层压体进行补强、提高其防污、防带电效果或者改善其低温耐冲击性，可以在对其进行同时共挤出时或在同时共挤出之后，在层压体的外侧（在软管、管筒、管材等的情况下为外层）或内侧（在软管、管子、管材的情况下为内层）设置一层热塑性树脂层
25 （例如 PVC）或含有热塑性弹性体的橡胶层（例如 EPDM）。另外，通过波纹加工也可以使管筒具有柔软性。

- 本发明的层压体可以是各种形状的成形体，例如软管、管材、管子、薄板、垫片、包装容器、薄膜、罐、滚筒、瓶、容器等。如果使用多层共挤出成形法、多层喷射成形法、多层注射成形法，则可以获得任意形状的成形体。
30

本发明层压体的特别适合的用途是：耐含硫汽油用、耐醇类燃料用、耐甲基·叔丁基醚用、耐含汽油添加剂（胺等）的燃料用、油墨、

涂料用、废液输送用、高温液体输送用、蒸气配管用的管子、管材、容器或散热器软管等。当层压体是管子的情况下，最好是以氟树脂层作为最内层。

5 本发明的四氟乙烯共聚物可以作为图 3 中所示的太阳能电池组件的表面薄膜 1 和/或作为透明填充材料层 2 使用。

当将本发明的四氟乙烯共聚物作为表面薄膜使用时，其厚度通常为 10~500 μm ，优选为 30~200 μm 。在不损害表面薄膜的透明性和耐气候性的条件下，可以向表面薄膜中添加由玻璃等材料形成的纤维、不织布、玻璃珠、紫外线吸收剂、颜料以及其他适宜的添加剂。

10 另外，为了使光电元件可以直接地被上述表面薄膜覆盖，使光电元件免受来自外部的冲击，以及使表面薄膜与光电元件粘合得更牢固，可以设置一层透明填充材料层。

在此情况下的透明填充材料层可以是以往使用的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、15 乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐共聚物、聚氨酯树脂、丁缩醛树脂、聚硅氧烷树脂、聚酰胺树脂、聚酯类热塑性弹性体、聚烯烃类热塑性弹性体、聚氨酯类热塑性弹性体、聚酰胺类热塑性弹性体、含环氧基的聚乙烯、氟橡胶等，其中，特别是从透明性、柔软性、粘合性、价廉等方面考虑，优选是 EVA。另外，从耐热性、耐气候性方面考虑，20 优选是利用有机过氧化物进行交联处理的 EVA。

另一方面，当使用本发明的四氟乙烯共聚物作为透明填充材料层时，其厚度通常为 10~1000 μm ，优选为 50~500 μm ，作为表面薄膜，可以使用以往的氟树脂表面薄膜。为了改善透明填充材料层的耐擦伤性或耐冲击性，可以在不损害透明性等特性的条件下向透明填充材料25 层中配合进由玻璃等制成的纤维、不织布、玻璃珠等形成整体。除此之外，也可以配合进固化促进剂、紫外线吸收剂等添加剂。

下面示出实施例，具体地说明本发明。

在各实施例中获得的共聚物的组成和物性，按照下述方法进行测定。

30 聚合物中的单体组成

根据 ^{19}F -NMR 谱图求出。

熔点

使用セイコ一型 DSC 装置，记录下按 10℃/分的速度升温时的熔化峰，以相应于最大值的温度作为熔点。

MFR

- 5 使用由东洋精机制作所株式会社制的熔体指数测定仪，测定在 200℃和 5Kg 荷重的条件下，在单位时间（10 分钟）内从一个直径 2mm、长度 8mm 的喷嘴中流出的共聚物的重量（g）。

红外线吸收谱（1808 cm⁻¹/2881 cm⁻¹的吸收比）

- 10 使用一台由パーキンエルマー社制的傅里叶红外分光光度计，测定一块厚约 0.4mm 的薄膜对红外线的吸收光谱，计算出在 1808 cm⁻¹处的吸收峰高度对 2881 cm⁻¹处的吸收峰高度之比。

浊度值（浊度）

使用东洋精机制作所株式会社制的浊度计进行测定。试样的厚度为 2mm。

- 15 临界剪切速度

使用由东洋精机制作所株式会社制的毛细管标绘图，在 230℃下用毛细管（模头长 10mm，模心孔直径 1mm）进行测定，以开始发生熔体破裂时的剪切速度作为临界剪切速度。

- 20 实施例 1

- 向一个容积为 4L 的玻璃衬里高压釜中加入脱氧水 1L，抽真空，然后向其中加入全氟环丁烷 400g 和六氟丙烯 800g，在保持釜内温度 35℃的条件下以 580 rpm 的转速进行搅拌。进而加入 CH₂=CF(CF₂)₃H 2.0g 和环己烷 1.5g，然后向其中压入四氟乙烯/乙烯/全氟环丁烷的混合气（摩尔比 = 78.9:16.6:4.5），使压力达到 12 kgf/cm²G。

- 25 然后加入过氧化二碳酸二正丙酯 8.0g 以使聚合反应开始。随着聚合反应的进行，压力逐渐下降，因此追加压入四氟乙烯/乙烯/全氟环丁烷的混合气（摩尔比 = 52.8:42.7:4.5），在保持 12 kgf/cm²G 的条件下继续进行聚合，在反应过程中用微型泵分 9 次加入 CH₂=CF(CF₂)₃H 1.15g。从聚合反应开始后过 5 小时，追加过氧化二碳酸二正丙酯 4.0g，聚合反应共进行 10 小时。

聚合反应结束后，回收内容物，水洗，获得聚合物粉末 127g。所

获聚合物的物性示于表 1 中。

实施例 2

除了环己烷的加入量为 0.85g 以及在聚合过程中没有追加过氧化二碳酸二正丙酯之外，重复与实施例 1 同样的步骤，通过 11 小时的聚合反应，获得了粉末状聚合物 137g。所获聚合物的物性示于表 1 中。

实施例 3

除了全氟环丁烷和六氟丙烯的最初加入量分别为 600g 和 600g、环己烷的加入量为 1.6g、过氧化二碳酸二正丙酯的加入量为 10.0g 之外，重复与实施例 1 同样的操作，通过 8 小时的聚合反应，获得粉末状聚合物 153g。所获聚合物的物性示于表 1 中。

实施例 4

除了不加入全氟环丁烷而六氟丙烯的最初加入量为 1000g 以及在聚合过程中不追加过氧化二碳酸二正丙酯之外，重复与实施例 1 同样的操作，通过 19 小时的聚合反应，获得了粉末聚合物 130g。所获聚合物的物性示于表 1 中。

比较例 1

除了环己烷的加入量为 0.3g、过氧化二碳酸二正丙酯的加入量为 6g、在聚合过程中不追加过氧化二碳酸二正丙酯之外，重复与实施例 1 同样的操作，通过 9 小时的聚合反应，获得了粉末状的聚合物 140g。所获聚合物的物性示于表 1 中。

比较例 2

除了全氟环丁烷和六氟丙烯的最初加入量分别为 700g 和 500g、环己烷的加入量为 1.5g 之外，其余重复同样的操作，通过 4.5 小时的聚合反应，获得了粉末状聚合物 136g。所获聚合物的物性示于表 1 中。

比较例 3

除了全氟环丁烷和六氟丙烯的最初加入量分别为 1050g 和 150g、

$\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 的加入量为 4.0g、环己烷的加入量为 5.0g、过氧化二碳酸二正丙酯的加入量为 4.0g、在聚合过程中不追加过氧化二碳酸二正丙酯之外，重复与实施例 1 同样的操作，通过 4 小时的聚合反应，获得了粉末状聚合物 123g。所获聚合物的物性示于表 1 中。

表 1

	单体组成(mol%) TFE/Et/HFP/H ₂ P	熔点 ℃	MFR(g/10分) 200℃, 5 kg 荷重	吸收峰高之比 ¹⁾	浊度 (%)	临界剪切速度 秒 ⁻¹ (230℃)
实施例 1	46.1/36.5/17.0/0.4	161.1	10.5	1.87	12.9	360
实施例 2	46.2/35.8/17.5/0.5	158.2	2.1	1.56	11.8	91
实施例 3	48.8/37.8/13.0/0.4	191.8	1.5	1.12	25.3	182
实施例 4	41.3/29.2/29.0/0.5	111.0	46	2.11	10.0	608
比较例 1	46.1/37.2/16.2/0.5	169.1	不挤出	0.91	12.5	6 以下
比较例 2	49.8/40.4/9.4/0.4	211.0	不挤出	0.66	34.2	6 以下
比较例 3	53.0/43.4/2.8/0.8	256.0	不挤出	0.28	56.9	不挤出

注: 1) 在红外吸收谱中的 1808 cm⁻¹ 处的吸收峰高度/2881 cm⁻¹ 处的吸收峰高度

实施例 5

按照实施例 1 和 2 所获聚合物在 200℃，实施例 3 和比较例 1 所获聚合物在 230℃、实施例 4 所获聚合物在 180℃、比较例 2 所获聚合物在 250℃、比较例 3 所获聚合物在 300℃的熔融温度下分别将各种聚合物熔融，使用一种内径为 120mm 的金属模，按照约 50 kgf/cm² 的压力加压，制成一种 0.5mm 厚的薄板。

另外，将聚酰胺 12 (宇部兴产株式会社制，商品名：UBE 3035MJ1) 在 200℃下熔融，按照与上述同样的方法加压，制成 0.5 mm 厚的薄板。

然后，使用一台自动熔粘机 (嶋仓电子工业株式会社制，型号 SKD - FA48)，在适合于聚酰胺 12 成形的温度 230℃下，把由实施例 1~4 和比较例 1~3 获得的聚合物制成的薄板分别地与聚酰胺 12 的薄板叠合在一起，在 0.25kgf/cm² 的压力下加压 50 秒钟以使其熔融粘合。这时，在相互叠合的两块薄板的一部分界面之间夹入一片聚酰亚胺膜，形成一小块氟树脂与聚酰胺 12 的非接触部分，以此作为在进行拉伸测定时的夹紧部分。

所获熔粘薄板的粘合剥离强度使用オリエンテック株式会社制的田芯轮 (テンシロン) 万能试验机来测定。测得的值即为最大剥离强度。结果示于表 2 中。

表 2

	剥离强度 (kgf/cm)
实施例 1	5.2
实施例 2	4.1
实施例 3	3.2
实施例 4	4.3
比较例 1	0.4
比较例 2	0.1
比较例 3	0.1 以下

实施例 6

与实施例 5 同样地把实施例 1~4 和比较例 1~3 获得的聚合物分别地制成 0.4mm 厚的薄板，如图 1 所示，上述薄板在其一端 12mm 长的部分被夹持在上侧和下侧的派热克斯 (商标) 玻璃板 (宽 20mm、长

30mm、厚 5mm) 之间, 而上侧玻璃板的另一端通过作为垫片的一块 0.4mm 厚的 FEP 薄膜而与下侧的一块玻璃板叠合在一起, 将它们整体地置于两块不锈钢 (SUS) 板之间, 施加包括不锈钢板重量在内的总荷重 $0.18\text{kg}/\text{cm}^2$, 在电炉中于 230°C (只有比较例 3 为 300°C) 放置 30 分钟, 获得了试验片。

采用拉伸剪切法来测定在聚合物与被其粘着的玻璃之间的粘合强度。

如图 2 所示, 将一个外形与被聚合物粘着的两块玻璃板相一致的试验用夹具安装于一台由オリエンテック株式会社制的田芯轮 (テンシロン) 万能试验机上, 以 $20\text{mm}/\text{分}$ 的十字头速度进行拉伸剪切试验。测得的值即为最大粘合强度。结果示于表 3 中。

表 3

	粘合强度 (kgf/cm^2)
实施例 1	142 (玻璃破坏)
实施例 2	138 (玻璃破坏)
实施例 3	102 (玻璃破坏)
实施例 4	128 (玻璃破坏)
比较例 1	42 (界面剥离)
比较例 2	9 (界面剥离)
比较例 3	48 (界面剥离)

实施例 7

使用一个多头歧管模, 按照 $8\text{m}/\text{分}$ 的挤出速度和表 4 所示的温度条件, 使用表 5 所示树脂, 通过三种三层同时挤出, 制成一种多层的管子。

该管子由内层、中间层和外层构成, 其外径为 8mm , 内径为 6mm , 内层厚度为 0.2mm , 中间层厚度为 0.1mm , 外层厚度为 0.7mm 。

实施例 8

使用一个多头歧管模, 按照 $8\text{m}/\text{分}$ 的挤出速度和表 4 所示的温度条件, 使用表 5 所示树脂, 通过两种两层同时挤出, 制成一种多层的管子。

该管子由内层和外层构成，其外径为 8mm，内径为 6mm，内层厚度为 0.35mm，外层厚度为 0.65mm。

表 4

层	筒体温度 (℃)				树脂温度 (℃)	模头温度 (℃)
实施例 7 的内层	280	290	245	310	310	245
实施例 7 的中间层 实施例 8 的内层	200	220	245	245	240	245
外层	220	240	245	245	245	245

5 比较例 4

通过挤出制得一种内径 6mm、层厚 0.2mm 的 ETFE 单层管子，对该管子的表面进行电晕放电处理后，熔融被覆一层厚度为 0.8mm 的 PA12。

使用实施例 7~8 和比较例 4 制得的管子，进行以下试验。

10 剥离强度

从管子上切取 5mm 宽的试片，按照 50mm/分的拉伸速度进行 180 度的剥离试验，测定层间的粘合强度。

阻挡性

将管子切成长度为 30cm 的管段，将燃料 C（异辛烷/甲苯，体积比 50: 50）/甲醇（体积比：85/15）充入管子内部，将管子的两端密封，在 40℃下放置，测定其重量变化，据此计算出燃料透过速度（每 1 m² 和每 1 天内的燃料减少量（g））。

低温冲击强度

将管子切成长度为 20cm 的管段，将该管段在 -40℃下放置 5 小时后，直接地在 -40℃的气氛中从该管段上方 30.5cm 高度处落下一个 450g 重的物体，观察管子是否产生了裂纹。共进行了 10 次测定，以 n/10 表示（n 表示裂纹数）。

上述试验的结果示于表 5 中。

表 5

	内层	中间层	外层	剥离强度 (N/cm)	阻挡性 (g/m ² ·天)	耐低温 冲击性
实施例 7	ETFE ¹⁾	实施例 2 的共聚物	聚酰胺 ²⁾	31.4	49	0/10
实施例 8	实施例 2 的共聚物	---	聚酰胺 ²⁾	32.6	51	0/10
比较例 4	ETFE ¹⁾	---	聚酰胺 ²⁾	0.1	53	0/10

注: 1) 耐氟纶(ネオフロン)ETFE EP610 (ダイキ工業株式会社制, 乙烯/四氟乙烯类共聚物, 熔点 225°C, 粘度 2×10^4 泊 (温度 250°C, 剪切速度 100 秒⁻¹)).

2) PA-12-3035MJ1 (宇部兴产株式会社制的聚酰胺 12, 熔点 174°C, 粘度 2×10^4 泊 (温度 260°C, 剪切速度 100 秒⁻¹)).

实施例 9

对于本发明的实施例 2 获得的共聚物和四氟乙烯—乙烯共聚物 (ETFE) 作为太阳能电池用表面薄膜时所要求的耐气候性、透光性、粘合性、耐擦伤性、耐开裂性, 按以下的方法进行评价。

5 耐气候性

使用露天式气候测定仪 (サラシセイノウエザオメーター), 把根据 ASTM D638 规定的试验片形成的样品 (厚度 500 μ m) 按照以下的条件暴露 2000 小时。

条件: 63 $^{\circ}$ C, 气氛湿度 98%;

10 18 分钟/2 小时以纯水喷雾, 光源为碳弧法光源。

暴露前和暴露后的抗拉强度用田芯轮 (テンシロン) 万能试验机 (オリエンテック株式会社制) 测定。以最大抗断强度和断裂伸长度的保持率 (%) 作为耐气候性的尺度来表示。

另外, 暴露前和暴露后的色差用スガ试验机 (株) 制的 SM 计算机 (SM-7) 配合白色标准板进行测定。另外, $\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$ 。

15 光透过性

全光线透过率和浊度值用东洋精机制作所 (株) 制的浊度计测定。

条件: 室温

20 试样厚度: 500 μ m

与玻璃的粘合强度

与实施例 6 同样地测定。

薄膜的抗断裂强度

使用埃尔门道夫撕破强力试验仪进行测定。薄膜的厚度为 200 μ m。

25 试验片的尺寸和狭缝位置示于图 4 中。

薄膜擦伤试验

使用一种碳钢制的刀片, 向刀尖上施加 20 磅的荷重, 在一块厚度为 250 μ m 的薄膜上轻刮, 然后用目视法观察薄膜被擦伤的状态。

结果示于表 6 中。

表 6

	实施例 2 的共聚物		ETFE ¹⁾	
耐气候性			102 %	
抗拉强度保持率 (%)	101 %		103 %	
伸长度保持率 (%)	102 %			
光透过性 (500 μm 薄膜)				
全光线透过率 (%)	91.8		72.2	
浊度值	5.0		54.7	
与玻璃的粘合强度 (kgf/cm^2)	138 (玻璃破坏)		42 (界面剥离)	
薄膜的抗断裂强度 (kgf/cm)	14.0		6.2	
薄膜刮痕试验	刮伤是否贯通		刮伤是否贯通	
色 差	暴露前	暴露后	暴露前	暴露后
L	85.70	85.59	83.45	83.21
a	0.75	0.78	0.84	0.06
b	4.80	4.91	2.47	2.59
ΔE	0.16		0.27	

注: 1) ダイキン工業株式会社製の耐氟纶 (ネオフロン) ETFE EP-543。

实施例 10

- 5 使用一种三层的进料合并模 (フィードブロックダイ), 按照 10 m/分的挤出速度和在表 7 所示的温度条件下, 使用表 8 所示的树脂, 通过三种三层的同时挤出, 制成一种多层薄膜。

薄膜是由聚乙烯层 (厚 0.17 mm)、中间层 (レクスパール RA3150) (厚 0.05 mm) 和实施例 2 的共聚物层 (厚 0.08 mm) 共同构成的三层
10 薄膜。

实施例 11

- 与实施例 10 同样地在表 7 的温度条件下, 使用表 8 所示的树脂制成三层的薄膜。该薄膜具有聚酯层 (厚 0.17 mm)、中间层 (TPAE-8)
15 (厚 0.05 mm) 和实施例 2 的共聚物层 (厚 0.08 mm)。

表 7

层	筒体温度 (℃)				树脂温度 (℃)	模头温度 (℃)
实施例 10 的聚乙烯层	160	220	230	230	228	230
实施例 11 的聚酯层	250	260	260	260	260	255
实施例 10 的中间层	160	220	230	-	230	230
实施例 11 的中间层	200	220	230	-	233	255
实施例 10 的共聚物层	200	230	230		230	230
实施例 11 的共聚物层	200	230	240	-	242	255

表 8

	相反侧层	中间层	共聚物层	剥离强度 (N/cm)
实施例 10	UBE 聚乙烯 ¹⁾ LS19	レクスパール ²⁾ RA3150	实施例 2 的 共聚物	> 54.0, 在夹紧部 位断裂
实施例 11	ダイヤナイト ³⁾ KR-560	TPAE-8 ⁴⁾	实施例 2 的 共聚物	> 39.2, 在夹紧部 位断裂

注: 1) 宇部兴产株式会社制的聚乙烯树脂(熔点 107℃)。

2) 日本聚烯烃株式会社制含有环氧基的聚乙烯树脂(熔点 100℃)。

3) 三菱レイヨン株式会社制的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(熔点 240℃)。

4) 富士化成工业株式会社制的聚合脂肪酸类聚酰胺弹性体(聚醚酯酰胺)。

剥离强度测定

从实施例 10 和 11 获得的薄膜切取一种 1 cm 宽的试验片, 通过以 50 mm/分的拉伸速度进行 180 度的剥离试验来测定中间层与相反侧层之间的剥离强度。结果示于上述表 8 中。

说明书附图

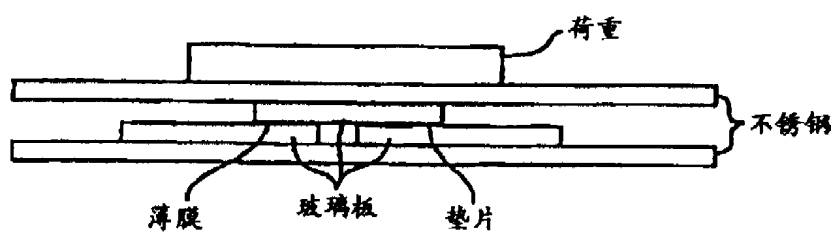


图 1

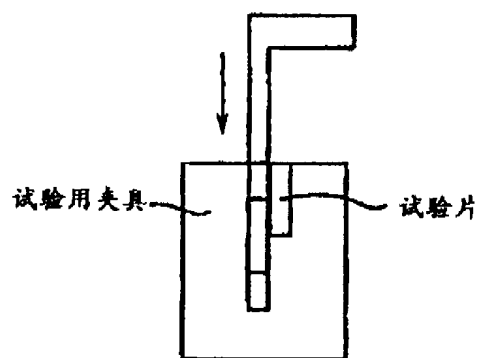


图 2

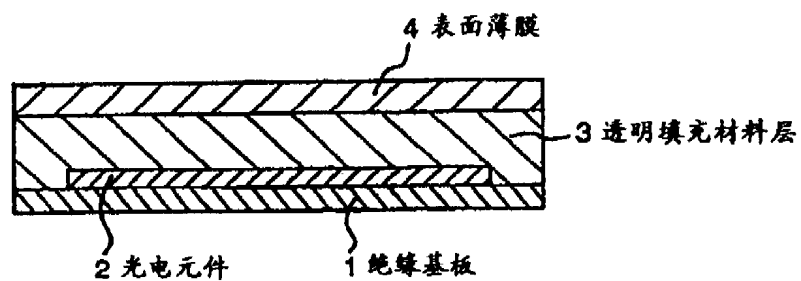
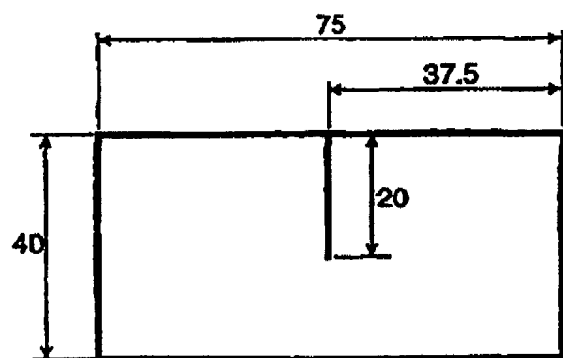


图 3



单位mm

图 4